

D3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288407

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D175/04
C08G 18/48
C08G 18/58
C08G 18/80
C09D 5/44

(21)Application number : 2000-104601

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 06.04.2000

(72)Inventor : ANDO AKIRA
KOJIMA YOSHIO

(54) CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cationic electrodeposition coating composition which can prevent generation of oil repellence, irregularity of drying and trace of water without affecting other properties such as throwing power of electrolytic coloring.

SOLUTION: A cationic electrodeposition coating composition containing an amine-modified epoxy resin and a blocked polyisocyanate curing agent is characterized in that the composition contains a hydrophobic acrylic resin having a solubility parameter of 9.0 to 10.5, Tg of not higher than 0° C and a hydroxyl number of 50 to 150 and an adduct of ethylene oxide and/or propylene oxide added to a higher alcohol having a ratio (MW/MN) of weight average molecular weight(MW) to number average molecular weight (MN) of 1.0 to 1.06, a number average molecular weight of 500 to 1,000 and HLB of 9.5 to 13.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288407

(P2001-288407A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F.I.	テマコード(参考)
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/48		C 0 8 G 18/48	Z 4 J 0 3 8
18/58		18/58	
18/80		18/80	
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	A
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-104601(P2000-104601)

(22) 出願日 平成12年4月6日(2000. 4. 6)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 安藤 亮

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 児島 与志夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 つきまわり性などの他の性能に悪影響することなく、油ハジキ、乾きムラおよび水跡の発生を防止し得るカチオン電着塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含有するカチオン電着塗料組成物であって、溶解度パラメータ $9.0 \sim 10.5$ 、 T_g 0°C 以下で、水酸基価 $50 \sim 150$ の疎水性アクリル樹脂と、重量平均分子量(MW)と数平均分子量(MN)との比(MW/MN)が、 $1.0 \sim 1.06$ 、数平均分子量が $500 \sim 1000$ 、HLBが $9.5 \sim 13.5$ の、高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物を含有するカチオン電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含有するカチオン電着塗料組成物であって、溶解度パラメータ9.0～10.5、Tg 0℃以下で、水酸基価50～150の疎水性アクリル樹脂と、重量平均分子量(MW)と数平均分子量(MN)との比(MW/MN)が、1.0～1.06、数平均分子量が500～1000、HLBが9.5～13.5の、高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物を含有するカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】前記疎水性アクリル樹脂の含有量が、前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ブロックポリイソシアネート硬化剤との固形分重量の合計に対する、0.1～10重量%であり、前記付加物の含有量が0.1～10重量%である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】前記アミン変性エポキシ樹脂が、オキサゾリドン環を鎖中に含んでいるエポキシ樹脂をアミンで変性して得られる樹脂である、請求項1又は2記載のカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乾きムラ性や水跡性等の塗装作業性を向上させることのできるカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】表面処理した鋼板にカチオン電着塗装した場合、鋼板に残存する防錆油や設備の機械油等が混入することにより、この油によるハジキに由来するクレーターが塗装後の塗膜に発生することがある。このクレーターは外観の不良につながりこのことが問題となっている。

【0003】この油によるハジキに由来するクレーターを防止する対策の1つは、塗膜の粘性を上げることであった。しかしながら、この方法を実施すると、電着塗装時や焼き付け時のレベリングが不十分となり、電着塗料の塗装作業性の1つである垂鉛鋼板上のガスピン性や塗膜外観の低下などを引き起こす。

【0004】一方、カチオン電着塗装後、塗料浴中から被塗物を引き上げて、すぐに水洗が行われない場合、乾きムラが発生することがある。また、上記水洗後に焼付乾燥を行い硬化塗膜を得るが、その焼付直前の電着塗膜上に水滴が存在していると、焼付時に沸騰し、いわゆる水跡と呼ばれるカルメラ状の塗膜欠陥を形成することがある。このような乾きムラや水跡の発生により、電着塗膜の外観を低下させていた。

【0005】そこで、ガスピン性などの他の性能に悪影響することなく、油ハジキ、乾きムラおよび水跡を防止する対策の開発が望まれ、その防止対策の一つとして、特開平10-204337号公報には、特定のアクリル

樹脂とアルコールのエチレンオキサイド付加物とを含有するカチオン電着塗料が記載されている。しかし、このような塗料であっても、上記問題を十分に解決することができなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、つきまわり性などの他の性能に悪影響することなく、油ハジキ、乾きムラおよび水跡の発生を防止し得るカチオン電着塗料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のカチオン電着塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含有するカチオン電着塗料組成物であって、溶解度パラメータ9.0～10.5、Tg 0℃以下で、水酸基価50～150の疎水性アクリル樹脂と、重量平均分子量(MW)と数平均分子量(MN)との比(MW/MN)が、1.0～1.06、数平均分子量が500～1000、HLBが9.5～13.5の、高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物を含有するものである。

【0008】そして上記疎水性アクリル樹脂の含有量が、前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ブロックポリイソシアネート硬化剤との固形分重量の合計に対する、0.1～10重量%であり、前記付加物の含有量が0.1～10重量%であることが好ましい。

【0009】また、上記アミン変性エポキシ樹脂が、オキサゾリドン環を鎖中に含んでいるエポキシ樹脂をアミンで変性して得られる樹脂であることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のカチオン電着塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とのほかに、特定の溶解度パラメータ、水酸基価およびTgを有する疎水性アクリル樹脂と、特定の分子量分布およびHLBを有する高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物を含有するものである。

【0011】ここで、上記疎水性アクリル樹脂は、油ハジキ防止剤として使用するものであり、その溶解度パラメータが9.0～10.5であり、水酸基価が50～150であり、Tgが0℃以下のものである。

【0012】溶解度パラメータ値が9.0未満であると、上記アミン変性エポキシ樹脂との相溶性が低下し自己ハジキを起こしたり、上塗りを薄膜塗装した場合仕上がり外観を低下させる恐れがある。10.5を超えると油ハジキ防止機能が十分発現しなくなる恐れがある。ここで、溶解度パラメータとは、文献(SUH, CLARKE, J. P. S. A-1, 5, 1671～1681

(1967)には詳細に記載されており、その測定方法は、濁度法など当事者にとって周知の方法である。また、水酸基価が50未満であると、上塗り塗料との密着

性が低下し、150を超えると塗膜表層への移行が十分起こらず油ハジキ防止機能が低下する恐れがある。そして、Tgが0℃を超えることについても塗膜表層への移行が十分起こらず油ハジキ防止機能が低下する恐れがある。

【0013】上記疎水性アクリル樹脂は、水酸基を有するアクリルモノマーを他の共重合モノマーと常法により溶液重合することにより製造することができる。

【0014】上記の水酸基を有するアクリルモノマーの例は、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、PCLEFAおよびFMシリーズ（ダイセル化学工業社製）として知られる（ポリ）カプロラクトングリコールモノ（メタ）アクリレートなどがある。

【0015】上記共重合モノマーの例は、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニルなどである。

【0016】上記疎水性アクリル樹脂の溶解度パラメータ、Tgおよび水酸基価は、この樹脂を得るのに用いるモノマーの種類および量により適宜調整することができる。このアクリル樹脂の数平均分子量は1000~20000、好ましくは2000~10000である。

【0017】ここで「疎水性」とは、樹脂単独では安定な水溶液または水分散液をつくらないことを意味する。そのため酸基やアミノ基等の親水基を有するモノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート等は使用しないかまたは少割合に留めるべきである。

【0018】この疎水性アクリル樹脂は、溶液重合によって得られた樹脂溶液の形で添加してもよい。その場合溶剤は、後述するメインエマルジョンを脱溶剤する際に同時に留去できることが好ましい。

【0019】上記付加物は、乾きムラおよび水跡を防止剤するためのものであり、重量平均分子量（MW）と数平均分子量（MN）との比（MW/MN）が、1.0~1.06、数平均分子量が500~1000、HLBが9.5~13.5の、高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物である。

【0020】MW/MNは一般的には1.0以上であるが、その比が1.06を超えると乾きムラ性および水跡性を十分に向上させることができない恐れがある。すな

わち、上記付加物の分子量分布をシャープなものにすることにより、上記乾きムラ性等をさらに向上させることができる。またその数平均分子量が500未満であると、耐食性を低下させる要因となり、1000を超えると上塗りとの密着性を低下させる恐れがある。

【0021】さらに、HLBが9.5未満であると、ハジキなどの塗膜欠陥の要因となり、13.5を超えると塗膜への移行が十分起こらず乾きムラ性の改善が得られない恐れがある。

【0022】ここで、HLBは、親水性、疎水性の強さのバランスを表す尺度のことであり、エチレンオキサイド系非イオン活性剤のHLBは、（ポリオキシエチレン部分の重量分率）/5の式により算出することができる。

【0023】上記付加物は高級アルコールにエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを付加したものである。この付加物は、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルやポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルとも呼ばれる一種の非イオン性界面活性剤である。

【0024】ここで、上記高級アルコールとは、炭素数10~18の1級又は2級のアルコールが好ましい。

【0025】上記付加物は、上記高級アルコール1モルあたり、5~9モルのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド又はこれらの混合物を付加して製造されるものである。

【0026】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれるアミン変性エポキシ樹脂は公知である。特公昭55-34238号公報、同56-34186号公報、同59-15929などにその詳細が記載されている。その典型例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ環の全部にカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環するか、または一部のエポキシ環を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ環にカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環して製造されるものである。

【0027】上記ビスフェノール型エポキシ樹脂の典型例はビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂である。前者の市販品としてはエピコート828（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量180~190）、エピコート1001（同、エポキシ当量450~500）、エピコート1010（同、エポキシ当量3000~4000）などがあり、後者の市販品としてはエピコート807、（同、エポキシ当量170）などがある。また、本出願人の特開平5-306327号公報、同平7-33848号公報に開示されているように、オキサゾリドン環を鎖中に含んでいるエポキシ樹脂から出発してもよい。このエポキシ樹脂は、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基をメタノール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られるビスウ

レタン化合物と、ビスフェノール型エポキシ樹脂との反応によって得られるものである。

【0028】カチオン性基を導入し得る活性水素化合物としては1級アミン、2級アミンがある。その例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミンなどのほか、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの1級アミンをブロックした2級アミンがある。アミン類は複数10のものを併用してもよい。

【0029】エポキシ環を開環するために使用し得る他の活性水素化合物としては、フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、ニトロフェノールなどのモノフェノール類；ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのモノブチルまたはモノヘキシルエーテルなどのモノアルコール類；ステアリン酸およびオクチル酸などの脂肪族モノカルボン酸類；グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、ヒドロキシビバリン20酸、乳酸、クエン酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；およびメルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールが挙げられる。

【0030】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる、ブロックポリイソシアネート硬化剤はこの分野で周知であり、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)30、2,5-もしくは2,6-ビス(イソシアナートメチル)ピシクロ〔2,2,1〕ヘプタン(ノルボルナンジイソシアネートNBDI)などの脂肪族もしくは脂環族ジイソシアネート化合物；またはこれらジイソシアネート化合物の二量体、三量体およびトリメチロールプロパン付加物などのポリイソシアネート化合物をブロック化して得られたものである。そのブロック剤も周知であり、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノール等の脂肪族アルコール；フェノール、ニトロフェノール、エチルフェノール等のフェノール類；メチルエチルケトオキシムなどのオキシム類；ε-カプロラクタム等のラクタム類などが挙げられる。

【0031】本発明のカチオン電着組成物は、上記の疎水性アクリル樹脂、高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物、アミン変性エポキシ樹脂およびブロックポリイソシアネート硬化剤を含有するものであり、その配合量は、以下のとおりである。

【0032】上記疎水性アクリル樹脂の含有量は、上記アミン変性エポキシ樹脂と上記ブロックポリイソシアネート硬化剤との固形分重量の合計に対する、0.1~10重量%であり、上記付加物の含有量が0.1~10重量%であることが好ましい。

【0033】上記疎水性アクリル樹脂の含有量が、0.1重量%未満であると、油ハジキを十分に防止することができず、10重量%を超えると耐食性の低下や上塗りとの密着不良を起こす恐れがある。

【0034】また、上記付加物の含有量が、0.1重量%未満であると、乾きムラや水跡を十分に防止することができず、10重量%を超えると耐食性の低下を起こす恐れがある。

【0035】上記ブロックポリイソシアネート硬化剤の量は、硬化時にアミン変性エポキシ樹脂中の1級および2級アミノ基、水酸基等の活性水素含有基と反応して良好な硬化塗膜を形成するのに十分な量でなければならず、一般に上記アミン変性エポキシ樹脂と上記ブロックポリイソシアネート硬化剤との比が、固形分重量比で45/55~95/5、好ましくは70/30~85/15の範囲である。

【0036】次に本発明のカチオン電着塗料組成物の製造方法を説明する。

【0037】上記アミン変性エポキシ樹脂と上記ブロックポリイソシアネート硬化剤と上記疎水性アクリル樹脂との混合物は、中和剤として酸を含む水性媒体中に分散もしくは乳化される。この酸として塩酸、硝酸、リン酸、スルファミン酸、ギ酸、酢酸、乳酸のような無機酸および有機酸が使用できる。その量はアミン変性エポキシ樹脂のアミノ基を少なくとも20%、好ましくは30~60%を中和するに足りる量でなければならない。水性媒体は通常水であるが、少割合の有機溶媒を含んでいてもよい。

【0038】このようにしてアミン変性エポキシ樹脂とそのブロックポリイソシアネート硬化剤を含むメインエマルジョンを調製するが、その際、樹脂合成に由来する溶剤を、蒸留により除去即ち脱溶剤を行うことが好ましい。ここで得られたメインエマルジョンへ乾きムラおよび水跡防止剤として前述した、高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物が添加される。

【0039】メインエマルジョンへ前記非イオン界面活性剤を添加した後、顔料分散ペーストを加えて塗料化される。顔料分散ペーストは、顔料成分を水溶性の顔料分散用樹脂溶液で練合し、ペースト状としたものである。使用される分散用樹脂および顔料も周知であるが、樹脂としてはカチオン性基として4級アンモニウム塩、3級スルホニウム塩などのオニウム塩を有する樹脂が一般に使用される。顔料としては二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、塩基性ケイ酸鉛、リンモ

リブデン酸アルミ等の防錆顔料、カオリン、タルク、クレー等の体質顔料を適宜配合して用いるのが一般的である。

【0040】本発明のカチオン電着塗料組成物は、ジブチルスズオキシドのようなウレタン開裂触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの慣用の添加剤を含むことができ、最終的に固形分濃度が15～25重量%になるように脱イオン水で希釈されて電着に使用される。

【0041】

【実施例】以下の製造例および実施例において、「部」および「%」は特記しない限り重量基準による。

【0042】製造例1 アミン変性エポキシ樹脂の製造
攪拌機、冷却器、窒素注入管、温度計および滴下ロートを取り付けたフラスコを用意した。このフラスコに2, 4-ノド、6-トリレンジイソシアネート（重量比=8/2）54.0g、メチルイソブチルケトン（以下MIBKという）136gおよびジブチルチンジラウレート0.5gを加え、これらを攪拌しながらメタノール10.9gをさらに滴下した。反応は室温から始め、発熱により60℃まで昇温した。その後、30分間反応を継続した後に、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル54gを滴下ロートより1時間かけて滴下した。反応は、主に60～65℃の範囲で行い、IRスペクトルを測定しながらイソシアネート基が消失するまで継続した。

【0043】次に、ビスフェノールFとエピクロロヒドリンとから合成したエポキシ当量950のエポキシ樹脂285.0gを加え、125℃まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン0.62gを加え、エポキシ当量1120になるまで反応させた。その間副生するメタノールはデカンターを用いて留去した。その後冷却し、ジエタノールアミン29.1g、N-メチルエタノールアミン21.5gおよびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物（79重量%MIBK溶液）32.9gを加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%になるまで希釈し、アミン変性エポキシ樹脂を得た。

【0044】製造例2 ブロックポリイソシアネート硬化剤の製造

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備えたフラスコに、2, 5-および2, 6-ビス（イソシアナートメチル）-ピジクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン206g（不揮発分50%）、MIBK95.2gおよびジブチルスズジラウレート0.02gを秤取し、70℃まで昇温した。均一に溶解した後、メチルエチルケトキシム174gを2時間かけて滴下した。滴下終了後反応温度70℃を保持したままIR分析によりイソシアネート基が消失するまで反応させ、ブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

【0045】製造例3 顔料分散ペーストの製造

＜顔料分散樹脂の調製＞攪拌機、冷却管、窒素注入管、温度計及び滴下ロートを取り付けたフラスコを用意した。このフラスコにイソホロンジイソシアネート222.0部を加え、メチルイソブチルケトン39.1部で希釈した後ジブチルスズラウレート0.2部を加えた。50℃に昇温後、2-エチルヘキサノール131.5部を窒素をバブリングしながら攪拌しているところに滴下ロートから2時間かけて滴下した。適宜冷却することにより、この間の反応温度を50℃に維持した。その結果、2-エチルヘキサノールハーフブロック化イソホロンジイソシアネートを得た。（固形分90%）

【0046】攪拌機、冷却管、窒素注入管を備えた反応容器にエボン828（シェル化学社製エポキシ樹脂、エポキシ当量190）351.6部及びビスフェノールA99.2部を仕込み、窒素雰囲気下130℃まで加熱し、ベンジルジメチルアミン1.41部を添加し、170℃で約1時間反応させることにより、エポキシ当量450のビスフェノールA型エポキシ樹脂を得た。

【0047】次いで、反応溶液を140℃まで冷却した後、上記で調整した2-エチルヘキサノールハーフブロック化イソホロンジイソシアネート218.3部（固形分196.5部）を加え、140℃に1時間保った。ここにジブチルピレングリコールモノブチルエーテル172.3部を加えて希釈し、反応溶液を100℃に冷却し、SHP-100（1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2-プロパノール、三洋化成社製）408.0部、ジメチロールプロピオン酸134.0部及び脱イオン水144.0部を加え、70～75℃で酸価3.0以下になるまで反応させた。この反応により、3級スルホニウム化率70.6%の3級オニウム基含有エポキシ樹脂を得た。これをジブチルピレングリコールモノブチルエーテル324.8部及びイオン交換水1204.8部で希釈し、エポキシ系3級オニウム塩型顔料分散用樹脂を得た。（樹脂固形分30%）

【0048】＜顔料分散ペーストの調製＞上記で得られた顔料分散樹脂400g（樹脂固形分120g）、イオン交換水120g、カーボンブラック7g、カオリン192g、二酸化チタン257gおよびリンモリブデン酸アルミ24gをサンドグライドミルに仕込み、粒度10μm以下になるまで分散し、顔料分散ペーストを得た。

【0049】製造例4 疎水性アクリル樹脂の製造
攪拌機、温度計および滴下ロートを備えたフラスコにMIBK68.4部を仕込み、120℃へ加熱した。これへ2-エチルヘキシルアクリレート62.0部、n-ブチルアクリレート4.3部、ブラクセルFM-1（ダイセル化学工業社製ε-カプロラクトン系ジオールモノアクリレート）32.8部、アクリル酸0.9部およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.12部よりなる混合液を3時間かけて滴下し、その後12

0℃に30分間維持した。その後ブチルセロソルブ10部中1.0部のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.0部の溶液を1時間かけて滴下し、滴下終了後120℃に90分間維持し、冷却した。固形分50%、数平均分子量3000の疎水性アクリル樹脂を得た。その樹脂の水酸基価は80、溶解度パラメータは9.78、Tgは-56℃であった。

【0050】実施例1

製造例1で得られたアミン変性エポキシ樹脂と製造例2で得られたブロックポリイソシアネート硬化剤とを固形分配合比で70:30になるように混合し、さらにアミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計固形分に対して、製造例4で得られた疎水性アクリル樹脂3重量%を混合した。次いで氷酢酸を加えて中和率42.5%になるように中和し、その後イオン交換水を加えてゆっくり希釈した。その後固形分が36.0%になるようにMIBKを除去し、メインエマルジョンを調製した。

【0051】得られたメインエマルジョン2000部に、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計固形分に対して、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物（三洋化成社製、商品名「ナロアクティーN-50」、数平均分子量567、重量平均分子量587、MW/MN1.04、HLB10.0）1重量%となるように添加した後、製造例3の顔料分散ペースト460部、固形分に対して1%のジブチルスズオキサイドを混合し、イオン交換水を加えて固形分20.0%のカチオン電着塗料を得た。

【0052】得られた塗料を以下の要領で、膜厚20μmの塗装電圧、つきまわり性、平滑性、外観、耐混入油ハジキ性、乾きムラ性、水跡性（水滴跡性）、耐食性、消泡性について試験した。結果を表1に示す。

【0053】＜膜厚20μmの塗装電圧＞未処理リン酸亜鉛鋼板を、30℃に保持された、上記で得られたカチオン電着塗料中に浸漬し、3分間で、得られる乾燥膜厚が20μmとなる塗装電圧を求めた。

【0054】＜つきまわり性＞フォードパイプ法により評価した。そのときの評価基準は以下の通りとした。

○：つきまわり性良好 21cm以上

×：つきまわり性不良 21cm未満

【0055】＜平滑性＞未処理リン酸亜鉛鋼板に、上記で得られたカチオン電着塗料を乾燥膜厚20μmになるように電着し、水洗後、160℃で10分間焼付けし、得られた塗膜の表面を表面粗さ計Surftest-211（Mitutoyo社製）で、カットオフ0.8mmおよび走査長4mmの基準で表面粗度（Ra）を測定した。

○：Ra値0.2μm未満

×：Ra値0.2μm以上

【0056】＜外観＞上記平滑性の評価の際に得た塗膜

の表面状態を目視で観察し、以下の基準で外観を評価した。

○：ハジキ、ブツなどが無く平滑

△：ラウンドが観察され、ムジムジ感が強い

×：ゆず肌状の大きなラウンドが見られる

【0057】＜耐食性＞上記平滑性の評価の際に得た塗膜にカッターナイフで傷をつけ、5%食塩水に55℃で240時間浸漬した。その後カット部をテープ剥離し剥離幅を測定し、以下の基準で評価した。

○：剥離幅4mm以下

△：剥離幅4～10mm

×：剥離幅10mm以上

【0058】＜耐混入油ハジキ性＞上記で得られたカチオン電着塗料浴中に所定量の機械油／ブチルセロソルブ混合液を添加し、攪拌した後、塗料浴中において水平及び垂直に保持した化成処理を行ったリン酸亜鉛鋼板に乾燥膜厚20μmになるように電着し、水洗および焼き付け乾燥後、塗面状態を以下の基準で評価した。

○：異常なし

×：クレター発生

【0059】＜乾きムラ性＞化成処理を行ったリン酸亜鉛鋼板に、乾燥膜厚20μmになるように電着し、その後鋼板を塗料浴から引き上げ、3分間放置したその後水洗、焼き付け乾燥後、塗面状態を以下の基準で評価した。

5：塗膜外観に変化なし

4：乾きムラ発生面積が20%以下

3：乾きムラ発生面積が20～50%で程度が軽い

2：乾きムラ発生面積が50%を越えレベルが低い

1：全体にわたって乾きムラが発生

【0060】＜水滴跡性＞化成処理を行ったリン酸亜鉛鋼板に乾燥膜厚20μmになるように電着し、その後鋼板を塗料浴から引き上げ水洗し、10分間放置した後脱イオン水1mlをその電着塗面上に滴下し、5分放置後180℃に調整されたオープンに投入し焼き付けを開始する。180℃20分の焼き付け後、得られた塗膜表面の状態を以下の基準で評価した。

5：塗膜外観に変化なし

4：うっすらと跡が残る

3：水滴跡がはっきり残る

2：水滴の中心部がカルメラ状に沸く

1：水滴跡全体がカルメラ状に沸く

【0061】＜消泡性＞上記で得られたカチオン電着塗料100mlを1mの高さからフォードカップを用いて500mlメスシリンダーへ注加し、30分後液面から上部の泡立ち体積を測定した。

○：30ml以下

△：30～50ml

×：50ml以上

【0062】実施例2

高級アルコールのエチレンオキサイド付加物を、ナロアクティン-70（三洋化成社製、数平均分子量695、重量平均分子量734、MW/MN1.06、HLB11.7）に変更した以外は、実施例1と同様にして性能を評価した。その結果を表1に示す。

【0063】実施例3

高級アルコールのエチレンオキサイド付加物を、ナロアクティン-85（三洋化成社製、数平均分子量805、重量平均分子量853、MW/MN1.06、HLB12.6）に変更した以外は、実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、性能を評価した。その結果を表1に示す。

【0064】比較例1

高級アルコールのエチレンオキサイド付加物を、非イオン性界面活性剤（2級アルコール5モルエチレンオキサ

イド付加体、旭電化工業社製、商品名アデカトルSO-105、数平均分子量707、重量平均分子量770、MW/MN1.09、HLB10.5）に変更した以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、性能を評価した。その結果を表1に示す。

【0065】比較例2

実施例1に記載したメインエマルジョンの調整方法で疎水性アクリル樹脂を混合しない以外は同様にしてメインエマルジョンを作成し、さらにその後の塗料調製についても高級アルコールのエチレンオキサイド付加物を添加しない以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を調製し、性能を評価した。その結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
膜厚20μmの塗装電圧	200V	200V	220V	200V	240V
つきまわり性	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	×
平滑性	○	○	○	○	×
耐食性	○	○	○	○	○
耐混入油性	○	○	○	○	×
乾きムラ性	4	3.5	4	2	1
水滴跡性	4	5	4	2	1
消泡性	○	○	○	△	○

【0067】実施例の結果からわかるように、カチオン電着塗料のつきまわり性等の一般的な性能を悪化させずに、特定の疎水性アクリル樹脂の添加で、油ハジキを防止するとともに、特定の高級アルコールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物を添加することにより、乾きムラ性と水滴跡性をともに向上させることができることが確認された。

【0068】

【発明の効果】カチオン電着塗料組成物に、特定の疎水性アクリル樹脂と特定の高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドの付加物を含有させることにより、つきまわり性等の他の電着塗料として通常要求される性能を悪化させずに、油ハジキ性のほかに、乾きムラ性と水滴跡性といった塗装作業性を向上させることができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 CA12 CA16 CB01 CB08 CC03
 DA01 DA03 DB03 DB07 DG14
 DK09 DP18 HC03 HC12 HC22
 HC34 HC35 HC45 HC46 HC53
 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73
 HD03 HD04 HD05 HD12 JA03
 JA13 KA01 KB02 KC17 KD05
 KE02 QA02 QA03 QA05 RA07
 4J038 CG142 CH122 CJ032 CJ102
 CJ132 DB391 DG161 DG301
 GA03 GA08 GA09 JA22 JA26
 JB18 KA03 MA08 MA10 MA13
 MA14 NA24 PA04 PC02